

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04302117 A**

(43) Date of publication of application: **26.10.92**

(51) Int. Cl.

H01G 4/06
H01B 3/10

(21) Application number: **03066207**

(22) Date of filing: **29.03.91**

(71) Applicant: **SUMITOMO CHEM CO LTD**

(72) Inventor:
SAEGUSA KUNIO
TANAKA MICHINORI
SASAKI MANABU
SAZAWA HIROYUKI

(54) **THIN FILM CAPACITOR AND MANUFACTURE THEREOF**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a thin film capacitor, having excellent dielectric breakdown voltage and low dielectric loss, and the manufacturing method of the capacitor.

CONSTITUTION: In a thin film capacitor consisting of a substrate, a lower electrode, a dielectric thin film and

an upper electrode, an intermediate layer, consisting of tantalum or titanate, having the thickness of 3 to 500nm is characteristically provided between the lower electrode and the dielectric thin film. After the above-mentioned intermediate layer has been formed, or after a dielectric thin film has been formed on the intermediate layer, a heat treatment is characteristically conducted at 300 to 1000°C in an oxidizing atmosphere.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-302117

(43) 公開日 平成4年(1992)10月26日

| (51) Int. Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|-------|---------|-----|--------|
| H 0 1 G 4/06 | 1 0 2 | 7924-5E | | |
| H 0 1 B 3/10 | | 9059-5G | | |

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 6 頁)

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平3-66207 | (71) 出願人 | 000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 |
| (22) 出願日 | 平成3年(1991)3月29日 | (72) 発明者 | 三枝 邦夫 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内 |
| | | (72) 発明者 | 田中 道則 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内 |
| | | (72) 発明者 | 佐々木 学 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 諸石 光▲ひろ▼ (外1名) 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 薄膜コンデンサおよびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 絶縁破壊電圧が良好で、誘電損失が低い薄膜コンデンサおよびその製造方法を提供する。

【構成】 基板/下部電極/誘電体薄膜/上部電極からなる薄膜コンデンサにおいて、下部電極と誘電体薄膜との間に厚みが3〜500nmでタンタルまたはチタンからなる中間層を設けることを特徴とし、タンタルまたはチタンの表面に酸化被膜層を有することを特徴とし、該中間層を形成後、または該中間層の上に誘電体薄膜を形成後、300〜1000℃の酸性性雰囲気中で熱処理することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板/下部電極/誘電体薄膜/上部電極からなる薄膜コンデンサにおいて、下部電極と誘電体薄膜との間に厚みが3～500nmでタンタルまたはチタンからなる中間層を設けることを特徴とする薄膜コンデンサ。

【請求項2】タンタルまたはチタンの表面に酸化被膜層を有することを特徴とする請求項1記載の薄膜コンデンサ。

【請求項3】基板/下部電極/誘電体薄膜/上部電極からなる薄膜コンデンサにおいて、下部電極と誘電体薄膜との間に厚みが3～500nmでタンタルまたはチタンからなる中間層を形成後、または該中間層の上に誘電体薄膜を形成後、300～1000℃の酸化性雰囲気中で熱処理することを特徴とする薄膜コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、薄膜コンデンサに関するもので、特に絶縁破壊電圧が良好で、誘電損失が低い薄膜コンデンサおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、二酸化チタンやチタン酸バリウム等の誘電体は、その誘電特性により磁器コンデンサとして利用されてきており、これらは容量を大きくするために一般に積層型にして用いられてきた。

【0003】積層型コンデンサの製造方法においては、固相反応や溶液反応で得られた中心粒径が0.5～5μmの誘電体粉末をバインダーや溶剤と混合してスラリーを製造し、そのスラリーをドクターブレード法等で薄板状に成形し、得られた薄板を電極薄膜と交互に10～数10層に積層し、1200～1300℃で焼成するという工程をとっている。

【0004】しかしながら、固相法や液相法により得た誘電体粉末を用い、ドクターブレード法で誘電体層を形成する場合には、誘電体粉末の粒径が大きいために誘電体の膜厚を20μm以下にすることは困難であった。

【0005】コンデンサの静電容量は下記の一般式で示される。

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r (S/d) n$$

(式中、Cは静電容量、Sは面積、dは電極間距離、 ϵ_0 は真空誘電率、 ϵ_r は比誘電率、nは積層数を示す。)

【0006】したがって、積層型コンデンサの小型化、高容量化のためには面積や厚みには限界があるため積層数を増してやればよいわけであるが、固相法や液相法により得られた誘電体粉末を用いた膜厚の厚いドクターブレード法では、高容量化には自ずと限界があった。加えて、ドクターブレード法は粉末を得るための焼成と、成形した生シートの焼成とを必要とするため製造コストが

高くなるという欠点もあった。

【0007】この解決策として、誘電体層を薄膜化する方法がある。積層型コンデンサの場合には1層が約20～40μmであるが、1μm程度に薄膜化できれば従来の積層型と同程度もしくはそれ以上の容量が得られ、しかも小型化が可能となる。薄膜化の方法としてはスパッタリング法、真空蒸着法、CVD法等の気相法、ゾルゲル法、有機金属化合物の塗布熱分解法等により誘電体薄膜を製造する方法が知られている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】このような薄膜を用いる場合には、通常の電圧(5～20V)でも薄膜の故に数10～数100KV/cmの高電界がかかり、電極金属の誘電体中への拡散が生じる。また、誘電体の特性を改善するためにしばしば高温で熱処理が行われるが、このときも熱による電極金属の誘電体中への拡散が生じる。その結果、しばしば誘電体の誘電損失や絶縁破壊電圧等の電気特性の劣化が引き起こされた。

【0009】これに対し、拡散しにくい電極金属の選択がこれまで検討されてきた。たとえば、金や白金は非反応性のために拡散は起きにくい、逆に誘電体層との接着性が十分でなく、また、白金は誘電体層との間に空間が生じたりして誘電損失の増大を引き起こすこともあった。銀では誘電体層との間に反応層は作らないものの、高電界下では電界による銀の移動が生じ、絶縁特性に問題が生じた。

【0010】さらに、このような誘電体薄膜は微少なクラックを生じやすく、上部電極形成時に、上部電極の金属が誘電体薄膜のクラックの間に侵入して絶縁性を低下させ、電極面積を増加させたときに不良率が著しく上昇するという難点もあった。

【0011】

【課題を解決するための手段】かかる事情に鑑み、本発明者らは誘電体薄膜について鋭意検討をおこなった結果、下部電極と誘電体薄膜との間に中間層としてタンタル層またはチタン層を設けることにより絶縁破壊電圧の向上、誘電損失の向上を見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

【0012】すなわち、本発明は、基板/下部電極/誘電体薄膜/上部電極からなる薄膜コンデンサにおいて、下部電極と誘電体薄膜との間に厚みが3～500nmでタンタルまたはチタンからなる中間層を設けることを特徴とし、タンタルまたはチタンの表面に酸化被膜層を有することを特徴とする薄膜コンデンサである。また、基板/下部電極/誘電体薄膜/上部電極からなる薄膜コンデンサにおいて、下部電極と誘電体薄膜との間に厚みが3～500nmでタンタルまたはチタンからなる中間層を形成後、または該中間層の上に誘電体薄膜を形成後、300～1000℃の酸化性雰囲気中で熱処理することを特徴とする薄膜コンデンサの製造方法を提供するものである。

る。

【0013】以下、本発明について詳細に述べる。本発明は、基板/下部電極/誘電体薄膜/上部電極からなる薄膜コンデンサにおいて、下部電極と誘電体薄膜との間にタンタルまたはチタンからなる中間層を設けることを特徴としている。

【0014】基板の材料としては、その表面に誘電体薄膜が形成できる程度の表面平滑性、および製造工程における熱処理温度に耐える耐熱性があればどのようなものでも用い得るが、たとえばチタン、アルミニウム、シリコン、ジルコニウム等の金属やチタン、アルミニウム、スズ、ジルコニウム、シリコン、亜鉛、鉛、バリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、リチウム、カリウム、ニオブウム、タンタル、鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、タングステン、ランタン、イットリウム等より選ばれた1種または2種以上の酸化物または窒化物の多結晶、単結晶またはガラス等があげられ、好ましくはシリコン、アルミナ、ガラス等の商業生産されている基板があげられる。

【0015】下部電極の材料としては、電気抵抗が小さく、製造工程における熱処理温度に耐える耐熱性があり、接触する誘電体薄膜や基板等と反応しないものが好ましく、たとえば白金、金、銀、パラジウム等の貴金属またはこれらの合金、銅、アルミニウム、ニッケル等の卑金属またはこれらの合金、シリコン基板等があげられる。

【0016】下部電極の形成方法としては、一般的な薄膜形成法として知られているスパッタリング法、CVD法、真空蒸着法、印刷法、スピンコート法等があげられる。特に下部電極として貴金属を用いる場合には、基板と下部電極との接着を改良するために、ニッケル、チタン、クロム等の卑金属薄膜を接着層として下部電極と基板との間に形成することが好ましい。

【0017】誘電体薄膜の材料としては、金属酸化物、金属窒化物等があげられるが、金属酸化物が好ましい。たとえばチタン、アルミニウム、スズ、ジルコニウム、珪素、亜鉛、マグネシウム、タングステン、イットリウム等の酸化物や窒化物を用いることができる。また、チタン、アルミニウム、スズ、ジルコニウム、珪素、亜鉛、鉛、バリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、リチウム、カリウム、ニオブウム、タンタル、鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、タングステン、ランタン、イットリウム等より選ばれた2種以上の酸化物、窒化物を用いることができる。

【0018】特に2酸化チタンまたはその誘導体としてのチタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸鉛等のチタン酸塩、2酸化ジルコニウムまたはその誘導体としてのジルコニウム酸バリウム、ジルコニウム酸マグネシウム、ジルコニウム酸カルシウム、ジルコニウム酸ストロンチウム、ジル

コン酸鉛等のジルコニウム酸塩、2酸化スズおよびその誘導体としてのスズ酸バリウム、スズ酸マグネシウム、スズ酸カルシウム、スズ酸ストロンチウム、スズ酸鉛等のスズ酸塩、ニオブ酸リチウム、ニオブ酸マグネシウム鉛等のニオブ酸塩、タングステン酸リチウム、タングステン酸鉄鉛等のタングステン酸塩、タンタル酸リチウム、タンタル酸亜鉛バリウム等のタンタル酸塩またはこれらの固溶体が好ましい。

【0019】誘電体薄膜の形成方法としては、通常の薄膜形成法として知られるスパッタリング法、CVD法、真空蒸着法、ゾルーゲル法等を用いることができる。

【0020】上部電極の材料としては、電気抵抗が小さく、接触する誘電体薄膜と反応しないものが好ましく、たとえば白金、金、銀、パラジウム等の貴金属またはこれらの合金、銅、アルミニウム、ニッケル等の卑金属またはこれらの合金、ITO ($\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$)等の導電性酸化物があげられる。

【0021】上部電極の形成方法としては、一般的な薄膜形成法として知られるスパッタリング法、CVD法、真空蒸着法、印刷法、スピンコート法等があげられる。

【0022】本発明の特徴である中間層は下部電極と誘電体薄膜との間に形成され、中間層としてはタンタル層またはチタン層が好ましく、その形成方法はスパッタリング法、CVD法、蒸着法、印刷法、スピンコート法等があげられるが、実用上は成膜速度や下部電極を形成する製造工程との連続性等からスパッタリング法が好ましい。

【0023】タンタル層またはチタン層の厚みは、誘電体薄膜の厚みにもよるが3~500nmで、好ましくは5~100nmである。3nmよりも薄いと絶縁破壊電圧が低下し、誘電損失も大きくなってタンタル層やチタン層の挿入効果がなく、500nmよりも厚くすると抵抗が増大して誘電損失が悪化する。

【0024】また、誘電体薄膜とタンタル層またはチタン層との接着力を増大させ、かつ、タンタルやチタンの均一な酸化被膜層による絶縁性の向上を図るためには、誘電体薄膜とタンタル層またはチタン層との接触部分を酸化物に変えることも効果が大きい。中間層としてタンタル層またはチタン層を形成後に300~1000℃の酸化性雰囲気中で10分~5時間の熱処理をしてもよいし、また、中間層の上に誘電体薄膜を形成してから300~1000℃の酸化性雰囲気中で10分~5時間の熱処理をしても効果がある。酸化性雰囲気として、空気中で熱処理をおこなうことが一般的である。この際、高温度で長時間の熱処理を行うとタンタルやチタンの酸化被膜層の厚みが厚くなりすぎて誘電体の本来の特性が出ず、むしろ酸化タンタルや酸化チタンの特性を示すようになってしまうので適当な熱処理条件を選ぶ必要がある。このように、タンタルやチタンの酸化被膜層の形成により、誘電体薄膜の誘電率がそれらの酸化物の誘電率より

も大きいときは酸化タンタルや酸化チタンが相対的に大きな電圧を受け持ち、全体としての絶縁性の向上、誘電特性の向上がみられる。

【0025】

【発明の効果】本発明は、薄膜コンデンサの下部電極と誘電体薄膜との間にタンタル層またはチタン層を設けることにより、下部電極と誘電体薄膜との間の接着性の改善と電極金属の誘電体薄膜中への拡散の防止を図ったものであり、その効果として絶縁破壊電圧の向上、誘電損失の向上が得られた。これにより従来信頼性および誘電損失に懸点があるために応用が進まなかった薄膜コンデンサに実用化の道を開くもので、その工業的価値は大きい。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の範囲は下記実施例により、何ら限定されるものではない。誘電特性の測定にはインピーダンスアナライザ（YHP4275A：横河ヒューレットパカード社製）を用い、実施例中には10KHz、1Vrms、室温でのデータを示した。また、直流電圧を印加して絶縁破壊電圧を超絶抵抗計（YHP4329A：横河ヒューレットパカード社製）にて測定した。

【0027】実施例1

平滑アルミナ基板（日本MRC社製：H1-Re1）上にマグネトロンスパッタリングによりCr（50nm）／Pt（200nm）／Taの層を形成した。Ta層の厚みを5nmとして、300℃で1時間酸素中で熱処理後、この上にTiO₂の薄膜1000nmを同じくマグネトロンスパッタリングにて形成後、結晶性向上のために850℃、10分間酸素中で熱処理をした。さらに、スパッタリングにより厚みが1000nmのAuを上部電極として形成し、得られた薄膜コンデンサの誘電率、誘電損失、絶縁破壊電圧を測定した。結果を表1に示す。

【0028】実施例2

Ta層の厚みを30nmとした以外は実施例1と同様にして得られた薄膜コンデンサの誘電率、誘電損失、絶縁破壊電圧を測定した。結果を表1に示す。

【0029】実施例3

Ta層の厚みを100nmとした以外は実施例1と同様にして得られた薄膜コンデンサの誘電率、誘電損失、絶縁破壊電圧を測定した。結果を表1に示す。

【0030】実施例4

Ta層の厚みを300nmとした以外は実施例1と同様にして得られた薄膜コンデンサの誘電率、誘電損失、絶縁破壊電圧を測定した。結果を表1に示す。

【0031】実施例5

Ta層の厚みを500nmとした以外は実施例1と同様にして得られた薄膜コンデンサの誘電率、誘電損失、絶縁破壊電圧を測定した。結果を表1に示す。

【0032】実施例6

石英基板上にマグネトロンスパッタリングによりCr（50nm）／Au（200nm）／Taの層を形成した。Ta層の厚みを50nmとした。次に、バリウムイソプロポキシド0.2モルとチタニウムイソプロポキシド0.9モルとを調合し、イソプロパノール／トルエンの1：1（重量比）混合溶媒中に溶解した塗布液を合成した。この液を前述の基板上に2000rpmの条件でスピナーにより塗布後、450℃で30分間酸素中で熱処理を行い、上記の塗布と熱処理を4回繰り返し、最後に800℃で30分間酸素中で熱処理を行い膜厚が1000nmの緻密な誘電体薄膜を得た。この上にスパッタリングによりAuを上部電極として形成し、得られた薄膜コンデンサの誘電率、誘電損失、絶縁破壊電圧を測定した。結果を表1に示す。

【0033】実施例7

シリコン基板を熱酸化してその表面に厚さ約20nmのSiO₂膜を形成した上に蒸着によりCr（20nm）／Pd-Ag（50-50）（300nm）／Taの層を形成した。Ta層の厚みを50nmとした。この上に電子ビーム蒸着で500nmの厚みのTiO₂薄膜を形成後、700℃で5時間酸素中で熱処理を行った。この上にスパッタリングにより金を上部電極として形成し、得られた薄膜コンデンサの誘電率、誘電損失、絶縁破壊電圧を測定した。結果を表1に示す。

【0034】実施例8

実施例1において、Ta層のかわりにTi層とした以外は実施例1と同様にして得られた薄膜コンデンサの誘電率、誘電損失、絶縁破壊電圧を測定した。結果を表1に示す。

【0035】実施例9

実施例2において、Ta層のかわりにTi層とした以外は実施例2と同様にして得られた薄膜コンデンサの誘電率、誘電損失、絶縁破壊電圧を測定した。結果を表1に示す。

【0036】実施例10

実施例3において、Ta層のかわりにTi層とした以外は実施例3と同様にして得られた薄膜コンデンサの誘電率、誘電損失、絶縁破壊電圧を測定した。結果を表1に示す。

【0037】実施例11

実施例4において、Ta層のかわりにTi層とした以外は実施例4と同様にして得られた薄膜コンデンサの誘電率、誘電損失、絶縁破壊電圧を測定した。結果を表1に示す。

【0038】実施例12

実施例5において、Ta層のかわりにTi層とした以外は実施例5と同様にして得られた薄膜コンデンサの誘電率、誘電損失、絶縁破壊電圧を測定した。結果を表1に示す。

50 【0039】実施例13

(5)

(5)

特開平4-302117

7

実施例6において、Ta層のかわりにTi層とした以外は実施例6と同様にして得られた薄膜コンデンサの誘電率、誘電損失、絶縁破壊電圧を測定した。結果を表1に示す。

【0040】実施例14

実施例7において、Ta層のかわりにTi層とし、TiO₂薄膜のかわりにBaTiO₃とした以外は実施例7と同様にして得られた薄膜コンデンサの誘電率、誘電損失、絶縁破壊電圧を測定した。結果を表1に示す。

【0041】比較例1

実施例1において、Ta層を形成させずに得られた薄膜コンデンサの誘電率、誘電損失、絶縁破壊電圧を測定した。結果を表1に示す。

【0042】比較例2

Ta層の厚みを2nmとした以外は実施例1と同様にして得られた薄膜コンデンサの誘電率、誘電損失、絶縁破壊電圧を測定した。結果を表1に示す。

【0043】比較例3

表1

| | 中間層 | | 熱処理 温度 (℃) | 誘電率 | 誘電損失 (%) | 絶縁破壊電圧 (V/μm) |
|--------|-----|------------|------------------|-----|-------------|------------------|
| | 材料 | 厚み (nm) | | | | |
| 実施例 1 | Ta | 5 | 850 | 94 | 1.8 | 15 |
| 実施例 2 | Ta | 30 | 850 | 88 | 0.3 | 25 |
| 実施例 3 | Ta | 100 | 850 | 83 | 0.3 | 25 |
| 実施例 4 | Ta | 300 | 850 | 75 | 0.3 | 30 |
| 実施例 5 | Ta | 500 | 850 | 60 | 0.7 | 30 |
| 実施例 6 | Ta | 50 | 800 | 34 | 0.3 | 30 |
| 実施例 7 | Ta | 50 | 700 | 85 | 0.4 | 25 |
| 実施例 8 | Ti | 5 | 850 | 95 | 1.9 | 14 |
| 実施例 9 | Ti | 30 | 850 | 95 | 0.9 | 22 |
| 実施例 10 | Ti | 100 | 850 | 95 | 0.6 | 24 |
| 実施例 11 | Ti | 300 | 850 | 95 | 0.6 | 28 |
| 実施例 12 | Ti | 500 | 850 | 95 | 1.2 | 28 |
| 実施例 13 | Ti | 50 | 800 | 40 | 0.7 | 30 |
| 実施例 14 | Ti | 50 | 700 | 300 | 1.4 | 23 |
| 比較例 1 | — | 0 | 850 | 95 | 3.1 | 8 |
| 比較例 2 | Ta | 2 | 850 | 95 | 2.7 | 10 |
| 比較例 3 | — | 0 | 800 | 37 | 3.0 | 9 |
| 比較例 4 | — | 0 | 700 | 90 | 2.8 | 11 |
| 比較例 5 | Ti | 2 | 850 | 95 | 2.8 | 9 |
| 比較例 6 | — | 0 | 700 | 300 | 4.0 | 10 |

8

実施例6において、Ta層を形成させずに得られた薄膜コンデンサの誘電率、誘電損失、絶縁破壊電圧を測定した。結果を表1に示す。

【0044】比較例4

実施例7において、Ta層を形成させずに得られた薄膜コンデンサの誘電率、誘電損失、絶縁破壊電圧を測定した。結果を表1に示す。

【0045】比較例5

比較例2において、Ta層のかわりにTi層とした以外は比較例2と同様にして得られた薄膜コンデンサの誘電率、誘電損失、絶縁破壊電圧を測定した。結果を表1に示す。

【0046】比較例6

実施例14において、Ti層を形成させずに得られた薄膜コンデンサの誘電率、誘電損失、絶縁破壊電圧を測定した。結果を表1に示す。

【0047】

(6)

(6)

特開平4-302117

フロントページの続き

(72)発明者 佐沢 洋幸
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内